

PAT-NO: JP358175693A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58175693 A

TITLE: HIGH DENSITY OPTICAL INFORMATION RECORDING
MEDIUM

PUBN-DATE: October 14, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OBA, HIDEAKI

UMEHARA, MASAOKI

UEDA, YUTAKA

OBUCHI, NORIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

RICOH CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57057373

APPL-DATE: April 8, 1982

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11C013/04

US-CL-CURRENT: 347/262, 428/437 , 428/442

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled recording medium for semiconductor laser having high sensitivity and good stability, obtained by forming the recording layer thereof from 1,2-dithiolate metal complex alone or a combination of said complex and other material.

CONSTITUTION: A solution comprising 1,2-dithiolate metal complex shown by formula (wherein $R_{1,2,3}$ are alkyl; R_4 is alkyl or phenyl; X is H, alkyl or halogen; M is Ni, Zn, Pb, Co, Pt, Au, Fe or Pd) e.g.,

bis[(3,6-dimethyl-1,2-dithiolate)- nickel tetrapropyl ammonium] alone or a combination of this complex and other material (e.g., resin such as PVA or polyvinyl butyral, coloring matter) is applied onto a substrate such as glass or plastic provided with a metal particle reflective layer (pref., thickness of 0.01 μ m;0.1 μ m) pref., in a film thickness of 0.01 μ m;1 μ m to obtain an objective recording medium. The recording of information is carried out by irradiating spot of high energy beam such as laser to the obtained recording medium from the substrate side thereof.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—175693

⑮ Int. Cl.³

B 41 M 5/26

G 11 B 7/24

G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号

6906—2H

7247—5D

7343—5B

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 高密度光情報記録媒体

⑯ 特 願 昭57—57373

⑰ 出 願 昭57(1982)4月8日

⑱ 発 明 者 大庭秀章

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 梅原正彬

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 上田裕

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 大淵典子

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

㉑ 代 理 人 弁理士 山下白

明 細 書

1. 発明の名称 高密度光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

基板および記録層を有ししかも前記記録層が
1,2-ジテオレート金属錯体単独かまたは他の
材料との組合せからなることを特徴とする、高
密度光情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は記録層中に1,2-ジテオレート金属
錯体を含む高密度光情報記録媒体に関する。

従来、レーザ書き込みのための多くの光記録用
媒体が知られている。その代表的なものには、
基板に金属、半金属または非金属を蒸着したもの
のあるいは色素を蒸着または塗布したものがあ
る。

しかしながら、金属などを蒸着する方式は生
産性に問題があるほか記録層の耐酸化性が劣る

という欠点を有する。また、色素を塗布または
蒸着するものは使用半導体レーザの波長域に吸
収を有しないものが多くさらに吸収を有するも
のであつても耐候性が悪いという欠点を有する。

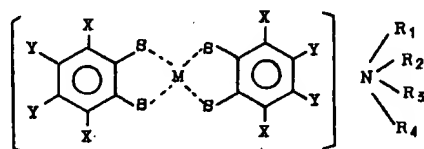
そこで、本発明者等は塗布方式によつて金属反
射層を形成させそれに光吸収層を組合せる方式
や色素塗布膜を記録層として、使用する方式な
どを先に提案したが、これらの方式による光記
録用媒体は半導体レーザに対して感度が低くま
た安定性も低いという点で充分満足のいくもの
ではなかつた。

上記問題に鑑み、本発明者等は色素について
さらに検討を重ねた結果、近赤外域に吸収を有
ししかも安定性が高い色素を見出すことに成功
した。しかるに、本発明はかかる知見にもとづ
くものであつて記録層に1,2-ジテオレート金
属錯体を使用することにより高感度でしかも安

定性のよい半導体レーザ用の記録媒体を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明の高密度光情報記録媒体は基板および記録層を有ししかも前記記録層が1,2-ジチオレート金属錯体単独または他の材料との組合せからなることを特徴とするものである。

本発明において使用する1,2-ジチオレート金属錯体は下記の構造式によつて表わすことができる。



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 はアルキル基であり、 R_4 はアルキル基またはフェニル基であり、 X および Y は水素、アルキル基またはハロゲンでありそして M は Ni 、 Cu 、 Zn 、 Pb 、 Co 、 Pt 、 Au 、 Pd)

- 3 -

記録層とから構成されるものであるが、さらに目的に応じて基板上に下引き層をまた記録層上に保護層を設けることができる。

本発明における基板としては使用レーザに対して透明であれば既知のものを任意に使用することができる。その代表的な例にはガラスまたはプラスチックがあり、プラスチックとしてはアクリル、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリイミドなどが用いられる。ガラスまたはプラスチック基板には下引き層を適宜設けることができる。

本発明における記録層は1,2-ジチオレート金属錯体単独またはそれと他の材料との組合せそれ自体によつて構成されるものあるいは反射層と1,2-ジチオレート金属錯体を含有する光吸収層とによつて構成されるものに大別される。1,2-ジチオレート金属錯体単独またはそれと

- 5 -

および Pd である)。

1,2-ジチオレート金属錯体の代表例としては、ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)ニッケルテトラブチルアンモニウム、ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)コバルトオクチルトリエチルアンモニウム、ビス-(3,4,5,6-テトラブromo-1,2-ジチオレート)白金テトラエチルアンモニウム、ビス-(3,6-ジメチル-4,5-ジクロロ-1,2-ジチオレート)パラジウムセチルトリエチルアンモニウム、ビス-(3,6-ジメチル-1,2-ジチオレート)金テトラブチルアンモニウムおよびビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)フェロテトラプロピルアンモニウムなどをあげることができる。

本発明の光情報記録媒体は基本的には基板と

- 4 -

他の材料との組合せそれ自体によつて構成される記録層は、1,2-ジチオレート金属錯体を溶媒に溶解させ、塗布する方式や基板に蒸着する方式、樹脂溶液と混合して塗布する方式、他の色素との混合溶液を塗布する方式、他の色素とともに樹脂溶液に溶解させて塗布する方式などによつて形成される。

樹脂としては、PVA、PVP、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等既知のものが用いられ、樹脂に対する1,2-ジチオレート金属錯体の量は重量比で0.1以上あることが望ましい。また、他の色素としては別の種類の1,2-ジチオレート金属錯体でもよいし、トリアリールメタン系色素、アゾ染料など半導体レーザの波長域以外に吸収をもつものを用いたほうが、半導体レーザだけでなくHe-Neレーザなどでも記録ができる媒体が得られるので好適である。

- 6 -

膜厚は0.01~1 μ m好ましくは0.05~0.5 μ mの範囲である。

また、反射層と1,2-ジチオレート金属錯体を含む光吸収層によつて構成される記録層は、まず反射層を設け次にこの反射層の上に上述したと同様な方式によつて1,2-ジチオレート金属錯体単独またはそれと他の材料との組合せからなる光吸収層を設けることによつて形成される。前記反射層は、例えば水溶性樹脂(PVP、PVAなど)に金属塩または、金属錯塩を溶解させ、さらに、還元剤を加えた溶液を基板に塗布し、50℃~150℃好ましくは60°~100℃で加熱乾燥させることによつて形成される。

樹脂に対する金属塩または金属錯塩の量は重量比で0.1~1.0好ましくは0.5~1.5である。この際、記録層の膜厚は金属粒子反射層が0.01~0.1 μ mでありそして光吸収層が0.01~1 μ mの範

- 7 -

なされ、吸収された熱により記録層に穴が空き記録がなされる。むしろ、記録層の側からの記録も可能である。記録面は基板側であるため保護層は不要である。

また、情報の脱出しは低出力レーザービームを照射し、反射光量の変化により検出することができる。本発明の実施に使用する記録再生装置の概略は添付図面に示す。

以下に実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するがこれに限定されるものではない。

実施例 1

ビス-(3,6-ジメチル-1,2-ジチオレート)-ニッケルテトラプロピルアンモニウム 2g

ジクロロメタン 10ml

上記組成よりなる溶液を、ポリビニルアルコールを下引き層として厚さ2 μ mで塗布したアクリル板に回転塗布し、60℃で乾燥させて厚さ0.1

図が適当である。また、1,2-ジチオレート金属錯体を樹脂中に溶解させて塗布する場合は樹脂に対し重量比で0.01以上加える。

金属塩または金属錯塩としては、硝酸銀、シアン化銀カリウム、シアン化金カリウム、銀アンミン錯体、銀シアン錯体、金塩または金シアン錯体などを使用できる。還元剤としてはホルマリン、酒石酸、酒石酸塩、還元糖、次亜磷酸塩、水素化硼素ナトリウム、ジメチルアミンボランなどを使用できる。還元剤は金属塩または金属錯塩1モルに対し0.2~10モル好ましくは0.5~4モルの範囲で使用できる。

さらに、上記反射層は上述した方法以外に蒸着法またはメッキ法によつても形成することができる。

情報の記録はレーザーなどの高エネルギービームのスポットを基板側から照射することにより

- 8 -

μ mの記録層を得た。

こうして得られた記録媒体の800nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ14%および54%であつた。

この記録媒体に波長790nmの半導体レーザーを用い照射面エネルギー3mWで、ビーム径1.6 μ mで、0.5MHzの信号を基板側より記録したところ、0.6 μ 秒の照射(1.8nJ/pit)で直径1.2 μ mのスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中40℃、湿度90%で1ヶ月保存したが、特性の変化はなかつた。

実施例 2

ビス-(3,4,5,6-テトラプロモ-1,2-ジチオレート)-パラジウムセチルトリエチルアンモニウム 1g

ポリカーボネート樹脂 2g

ジクロロエタン 10ml

- 9 -

- 10 -

上記組成よりなる溶液を、表面硬化させたアクリル板に回転塗布し60℃で乾燥させ、厚さ0.3 μm の記録層を得た。800 nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ12%および48%であつた。

こうして得られた記録媒体に、実施例1と同様にして情報を記録したところ、0.7 μ 秒の照射(2.1 nJ/pit)で直径1.0 μm のスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中40℃、湿度90%で1か月保存したが特性の変化はなかつた。

実施例 3

ビス-(3,6-ジエチル-1,2-ジチオレート)-鉄テトラブチルアンモニウム	1 g
C.I.ダイレクトブルー41(C.I.42700)	0.8 g
ジクロロエタン	10 ml

- 11 -

実施例 4

ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)コバルトオクテルトリエチルアンモニウム	1 g
C.I.アシッドブルー83(C.I.42660)	1.2 g
ポリビニルブチラール	1 g
イソプロピルアルコール	15 ml

上記組成よりなる溶液をポリカーボネート樹脂を2 μm の厚さに塗布して下引き層をしたガラス板に回転塗布し、厚さ0.15 μm の記録層を得た。800 nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ13%および50%であつた。また、630 nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ14%および62%であつた。

こうして得られた記録媒体に、実施例3と同様にして、半導体レーザおよびHe-Neレーザを用いて情報を記録した。半導体レーザでは0.7 μ 秒の照射(2.1 nJ/pit)でまたHe-Neレーザで

- 13 -

上記組成よりなる溶液を、アクリル板に塗布し60℃で乾燥させ厚さ0.15 μm の記録層を得た。800 nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ15%および51%であつた。また、630 nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ13%および62%であつた。

こうして得られた記録媒体に実施例1と同様にして情報を記録したところ、0.7 μ 秒の照射(2.1 nJ/pit)で直径1.1 μm のスポットが形成された。

また、この記録媒体に、He-Neレーザを用い照射面エネルギー4 mWで、ビーム径1.6 μm で、0.5 MHzの信号を記録したところ、0.6 μ 秒の照射(2.4 nJ/pit)で直径1.2 μm のスポットが形成された。

また、実施例1と同様の保存を行なつたが、特性の変化はなかつた。

- 12 -

は0.5 μ 秒の照射(1.5 nJ/pit)でスポットが形成された。

実施例 5

実施例1で得られた記録媒体の上にさらに

ポリビニルアルコール	1 g
水	15 ml

上記組成よりなる溶液を回転塗布し、厚さ0.4 μm の保護層を得た。800 nmにおける反射率、および吸収率の変化はなかつた。

こうして得られた記録媒体に実施例1と同様にして情報を記録したところ、0.8 μ 秒の照射(2.4 nJ/pit)で、直径1.1 μm のスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中40℃で、湿度90%で1か月保存したが特性の変化はなかつた。

実施例 6

- 14 -

実施例 2 で得られた記録媒体の上に、さらに

ポリビニルアルコール 1 g

水 15 ml

上記組成よりなる溶液を、回転塗布し厚さ 0.4 μm の保護層を得た。800 nm における、反射率および吸収率の変化はなかつた。

こうして得られた記録媒体に、実施例 1 と同様にして情報を記録したところ、0.9 μs の照射 (2.7 nJ/pit) で直径 1.0 μm のスポットが形成された。

また、実施例 1 と同様の保存を行なつたが特性の変化はなかつた。

実施例 7

ポリビニルアルコール 1 g

水 9 g

硝酸銀 1.5 g

25%アンモニア水 3 ml

- 15 -

ビーム径 1.6 μm で、基板側より 0.5 MHz の情報を記録したところ、0.6 μs の照射 (2.4 nJ/pit) で直径 0.9 μm のスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中 40℃、湿度 90% で 1 か月保存後も同様の特性が得られた。

実施例 8

ポリビニルピロリドン 2 g

水 8 g

塩化金酸カリウム 1 g

ジメチルアミンボラン 0.3 g

上記組成よりなる溶液を、ガラス板に回転塗布法により塗布し、これを 80℃、10 分間加熱乾燥し、金粒子反射層を得た。さらに、この上に

ポリエステル樹脂 1 g

ジクロルメタン 9 g

- 17 -

ホルムアミド 0.5 ml

ぶどう糖 1.5 g

上記組成よりなる溶液をあらかじめニトロセルロースを下引き層として塗布したアクリル板にダイップング法によつて塗布し、これを 60℃ 5 分間加熱した後、水洗して銀粒子反射層を得た。さらに、この上に

ポリビニルブチラール 1 g

ジクロルメタン 9 g

ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)ニッケル, テトラチルアンモニウム 0.5 g

上記組成よりなる溶液を塗布し、乾燥させ光吸収層を得た。この記録媒体の 800 nm における反射率、吸収率は、それぞれ 25% および 46% であつた。

このようにして得られた記録媒体に波長 790 nm の半導体レーザを用い照射面エネルギー 4 mW、

- 16 -

ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)コバルト, オクチルトリエチルアンモニウム 0.5 g

上記組成よりなる溶液を、塗布し、乾燥させ、光吸収層を得た。800 nm における反射率、吸収率は、それぞれ 26% および 49% であつた。

このようにして得られた記録媒体に実施例 7 と同様にして情報を記録したところ、0.75 μs の照射 (3 nJ/pit) で直径 1.0 μm のスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中、40℃、湿度 90% で 1 か月保存後も同様の特性が得られた。

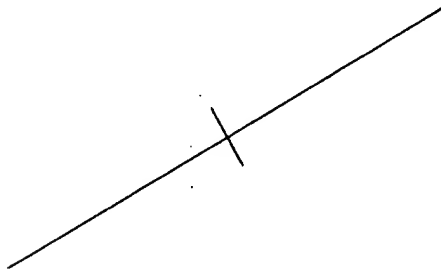
また、光吸収剤として 2-[7-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1,3,5-ヘプタトリエニル]-3-エチルベンゾチアゾリウムクロリドを用いた場合は、初期の反射率および吸収率はそれぞれ 26% および 45% で

- 18 -

ありそして記録感度は3 nJ/pitであつた。しかし、1か月保存後の吸収率は、22%に低下して記録できなくなつた。

実施例 9~12

実施例1で用いるビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)ニッケル,テトラブチルアンモニウムの代りに下表に示した吸収剤を使用し実施例1と同様にして表に示した特性を得た。



- 19 -

実施例 13

アクリル板に銀を0.05 μmの厚さに蒸着し金属反射層を得た。これに、ビス-(3,6-ジメチル-4,5-ジクロル-1,2-ジチオレート)パラジウムセチルトリエチルアンモニウム1gをジクロルメタン5gに溶かした溶液を回転塗布し光吸収層を得た。

この記録媒体の800 nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ31%および40%であつた。

このようにして得られた記録媒体に実施例7と同様にして情報を記録したところ、0.9 μ秒の照射(3.6 nJ/pit)で直径1.0 μmのスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中40℃、湿度90%で1か月保存後も同様の特性が得られた。

実施例 14

実施例	吸 収 剤 名	反射率 ⁽¹⁾ (%)	吸収率 ⁽¹⁾ (%)	記録エネルギー (nJ/pit)	保存後の変化
9	ビス-(3,4,5,6-テトラブロモ-1,2-ジチオレート)白金, テトラエチルアンモニウム	28	46	2.4	なし
10	ビス-(3,6-ジメチル-4,5-ジクロル-1,2-ジチオレート)パラジウム, セチルトリエチルアンモニウム	26	43	3.3	なし
11	ビス-(3,6-ジメチル-1,2-ジチオレート)金, テトラブチルアンモニウム	28	47	2.1	なし
12	ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)フエロチン, テトラブチルアンモニウム	28	45	2.4	なし

(1) 800 nmにおける値

- 20 -

硝酸銀	17.5 g
水	600 ml
水酸化ナトリウム	10 g
ポリビニルアルコール	5 g
ホルムアミド	20 ml

上記組成よりなる溶液にアンモニア水を溶液が透明になるまで加え、A液とした。このA液に

ぶどう糖	45 g
酒石酸	4 g
アルコール	100 ml
水	1000 ml

上記組成よりなる溶液を混合しアクリル板を10分間浸漬し、銀粒子反射層を得た。

さらに、その上に

ビス-(3,4,5,6-テトラブロモ-1,2-ジチオレート)-パラジウムセチルトリエチルアンモニウム	1 g
ポリビニルブチラール	2 g

- 21 -

- 22 -

イソプロピルアルコール

10g

上記組成よりなる溶液を、回転塗布し60℃で乾燥させて厚さ0.4μmの光吸収層を得た。

800nmにおける反射率および吸収率はそれぞれ37%および40%であつた。

こうして得られた記録媒体に、実施例7と同様にして情報を記録したところ、0.8μ秒の照射(3.2nJ/pit)で直径1.2μmのスポットが形成された。

また、この記録媒体を室内光中40℃で湿度90%で1か月保存したが、特性は変化しなかつた。

実施例 15

実施例8の記録媒体の上にさらに

ポリビニルブチラール 0.5g

イソプロパノール 20ml

上記組成よりなる溶液を塗布し、60℃で乾燥

-23-

実施例 17

実施例7で得られた銀粒子反射膜の上に、

ビス-(3,4,5,6-テトラプロモ-1,2-ジチオレート)フェロテトラプロピルアンモニウム 1g

C.I.アシッドブルー-23(C.I.61125) 1.3g

ポリビニルブチラール 1g

イソプロピルアルコール 10g

上記組成よりなる溶液を、回転塗布法により塗布して厚さ0.3μmの光吸収層を得た。800nmにおける反射率および吸収率は26%および48%であつた。また630nmにおける反射率および吸収率は、24%および57%であつた。

こうして得られた記録媒体に実施例7と同様にして情報を記録したところ、0.6μ秒の照射(2.4nJ/pit)で直径1.0μmのスポットが形成された。

-25-

させて厚さ0.8μmの保護層とした。

こうして得られた記録媒体に実施例7と同様にして情報の記録を行なつたところ、0.85μ秒の照射(3.4nJ/pit)で直径1.2μmのスポットが形成された。

この記録媒体を、室内光中40℃で湿度90%で、1か月保存したが特性の変化はなかつた。

実施例 16

実施例7の記録媒体の上に、さらに

ポリビニルアルコール 1g

水 10g

上記組成よりなる溶液を回転塗布し60℃で乾燥させて厚さ0.4μmの保護層を得た。

こうして得られた記録媒体に実施例7と同様にして情報を記録したところ、0.8μ秒の照射(3.2nJ/pit)で直径1.0μmのスポットが形成された。

-24-

また、実施例3と同様にしてHe-Neレーザで情報を記録したところ、0.55μ秒(2.2nJ/pit)で直径1.1μmのスポットが形成された。

この記録媒体を実施例7と同様に保存したが、特性の変化はなかつた。

実施例 18

ビス-(3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジチオレート)-コバルトオクチルトリエチルアンモニウムをアクリル板に蒸着し、厚さ0.08μmの記録層を得た。800nmにおける反射率および吸収率は14%および58%であつた。

こうして得られた記録媒体に実施例1と同様にして情報を記録したところ、0.6μ秒の照射(1.8nJ/pit)で直径1.1μmのスポットが形成された。

実施例 19

実施例7と同様の方法で得られた銀粒子反射

-26-

層に、ビス-(3,6-ジエチル-1,2-ジチオレート)-ニッケルテトラブチルアンモニウムを蒸着して厚さ $0.11\mu\text{m}$ の光吸収層を得た。800nmにおける反射率および吸収率は、27%および48%であつた。

こうして得られた記録媒体に、実施例7と同様の方法で情報を記録したところ、 $0.7\mu\text{s}$ の照射(2.8 nJ/pit)で直径 $1.2\mu\text{m}$ のスポットが形成された。

この記録媒体を室内光中40℃で湿度90%で1か月保存したが特性の変化はなかつた。

本発明で使用するその他の1,2-ジチオレート金属媒体について、上記実施例に記載した方法と同様にして光記録用媒体を作成し情報を記録したところ同様の特性が得られた。

上述のようにして構成された本発明の光記録用媒体は半導体レーザの波長域に吸収を有し、

安定性が高くしかも長期間の情報保存にすぐれた効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明の実施に使用する記録再生装置の概略図を示す。

1…基板、2…記録層、3…半導体レーザ、4…カップリングレンズ、5…ビームスプリッター、6… $\lambda/4$ 板、7…集光レンズ、8…フォトダイオード、9…検出信号、10…ターンテーブル。

特許出願人 株式会社 リ コ ー

代理人 弁理士 山 下 白

